

10/520347
Rec'd PCT/PTO 05 JAN 2005
PCT/JPC3/08602

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月 8日

REC'D 22 AUG 2003

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-198320
[ST. 10/C]: [JP2002-198320]

WIPO PCT

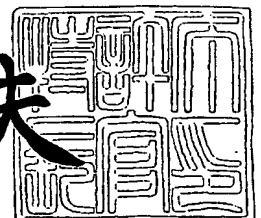
出 願 人
Applicant(s): 川鉄鉱業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KKJ02005

【提出日】 平成14年 7月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22F 5/00
H01G 9/05

【発明の名称】 ニオブ粉末、固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサ

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区新浜町 1 番地 川鉄鉱業株式会社
技術研究所内

【氏名】 桐原 理

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区新浜町 1 番地 川鉄鉱業株式会社
技術研究所内

【氏名】 佐藤 信之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区新浜町 1 番地 川鉄鉱業株式会社
技術研究所内

【氏名】 江波戸 修

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区新浜町 1 番地 川鉄鉱業株式会社
技術研究所内

【氏名】 斉藤 敢

【特許出願人】

【識別番号】 000200301

【氏名又は名称】 川鉄鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079175

【弁理士】

【氏名又は名称】 小杉 佳男

【選任した代理人】

【識別番号】 100094330

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 正紀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006840

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000423

【包括委任状番号】 9107355

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニオブ粉末、固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モリブデン：0.002～20質量%、
クロム：0.002～10質量%及び
タングステン：0.002～20の質量%

内から選ばれる少なくとも一種以上並びに

水素：0.005～0.10質量%

を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉末の比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするニオブ粉末。

【請求項 2】 さらに、

マグネシウム：0.002～1質量%

及び／又は

アルミニウム：0.002～1質量%

を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のニオブ粉末。

【請求項 3】 二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のニオブ粉末。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかに記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニオブ粉末、その粉末を用いて形成した固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、電解コンデンサにはタンタル粉末が用いられてきたが、タンタルは生産量が少なく、価格が安定しないなどの問題があった。近年、埋蔵量も多く安価なニオブを電解コンデンサの陽極に用いようとする動きが加速している。しかしながらニオブを用いた電解コンデンサはタンタルを用いたものに比べ、いくつかの欠点がある。一番の問題は、ニオブの酸化皮膜は熱的安定性が悪いということである。このことは、部品実装時の熱負荷により漏れ電流の劣化を引き起こす。

【0003】

漏れ電流を低減するために窒素を添加する技術等が、「金属 Vol. 72 (2002) No. 3, 221 ページ」に記載されている。しかしながら、これらの方法は熱的安定性を改善するための手段とはなり得なかった。

【0004】

従来、五塩化ニオブを水素によって還元してニオブ粉とする技術があるが、この場合ニオブ粉中に残留する水素が 0.7~0.8 質量%にも達し、電解コンデンサ用の粉末としては静電容量もやや劣り、漏れ電流、熱負荷後の漏れ電流が大きい。これに対し本発明者らは、先に水素を 1~600 ppm 含有し、残部が実質的にニオブであるニオブ粉末を提供している（特願 2002-11824 号出願）。このようなニオブは上記五塩化ニオブを水素で還元して得たニオブ粉を例えば Ar 雰囲気中で約 1000℃以上の温度で熱処理したものである。固体電解コンデンサのアノードとして用いると、コンデンサの静電容量が大きく漏れ電流も少なく、優れている。

【0005】

固体電解コンデンサはニオブ、酸化ニオブ、固体電解質、グラファイト、銀等が積層された構造となっており、ニオブ粉末を 1000~1400℃で焼結し、多孔性の焼結体を製造した後、化成処理し、ニオブの表面に酸化ニオブを形成させ、次いで固体電解質、グラファイト、銀を形成し、最後に外部端子を接続して製造される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記特願 2002-11824 号出願の技術にさらに改善を加えたものであって、ニオブコンデンサにおける酸化皮膜の熱安定性を高め、漏れ電流が小さく、熱負荷後の漏れ電流の劣化も少なく、かつ、高容量のコンデンサを作るためのニオブ粉末、それを用いた固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20質量%の内から選ばれる少なくとも一種以上並びに水素：0.005～0.10質量%を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉末の比表面積が $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするニオブ粉末である。

【0008】

ニオブ粉末中の水素量を限定し、モリブデン、クロム、タングステンのうち、少なくとも1種以上を適当量添加すると、静電容量が高くなり、かつ漏れ電流が低下することが見出された。水素量は0.005～0.10質量%の範囲が適正で、この範囲を下回っても上回っても、静電容量の向上及び漏れ電流の低下が見られない。モリブデン、クロム、タングステンは、いずれも、0.002質量%未満では効果がなく、モリブデンおよびタングステンについては20質量%を越えると、またクロムについては10質量%を越えると、効果が飽和し、それ以上の向上が認められない。モリブデン、クロム、タングステンは1種のみを含有してもよく複合添加してもよい。ニオブ粉末の比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合も $10\text{ m}^2/\text{g}$ 超の場合もコンデンサ容量が低下するので $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ とした。

【0009】

さらに、上記ニオブ粉末は、マグネシウム：0.002～1質量%及び／又はアルミニウム：0.002～1質量%を含有すると、ニオブの酸化皮膜の熱的な安定性が改善されることが見出された。

【0010】

また上記ニオブ粉末の上記効果は微細な一次粒子径の粉末において顕著であり、二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であると好適で、高容量と低漏れ電流を兼ね備えた電解コンデンサ用のニオブ粉末を得ることができる。さらに、二次粒子径の平均を $10 \sim 200 \mu\text{m}$ に合わせることによって、微細粒子であっても成形性を維持することができる。また水素を適量に制御したニオブ粉は、プレス後の二次粒子の境界が見えなくなり、成型体のエッジの欠けが発生しなくなる。よって、それらを添加しないニオブ粉末に比べ成形性を改善することができる。

【0011】

これらのいずれかのニオブ粉末を原料とし、コンデンサ内部にアノードとして焼結体を形成する。このようなアノードを形成した固体電解コンデンサは、静電容量、漏れ電流特性において、優れた性能を有するものとなる。

【0012】

【発明の実施の形態】

ニオブ粉末の製造はCVD装置等で行うことができる。原料として五塩化ニオブとモリブデン塩化物、クロム塩化物、タングステン塩化物との混合物を用い、水素ガスを用いて還元することにより、ニオブ粉末を製造する。粒子径は原料の滞留時間温度等をコントロールすることで適当な径に制御することができる。さらに、アルゴンなどの非水素ガス雰囲気中で約 1000°C で熱処理を行うことによって、二次粒子径と水素濃度を制御する。このニオブ粉末を用いた電解コンデンサは静電容量特性が優れ、漏れ電流、熱負荷後の漏れ電流が小さい。

【0013】

また、上記ニオブ粉末の製造方法において、原料としてさらに金属マグネシウム、金属アルミニウムを反応炉内に添加することにより、さらに、漏れ電流、熱負荷後の漏れ電流が小さくなる。

【0014】

以上のようにして作成したニオブ粉末を用い、以下の方法によって固体電解コンデンサを製作し、静電容量、漏れ電流を測定した。0.1gのニオブ粉末に、陽極に用いる $\phi 0.3 \mu\text{m}$ のニオブ線材を埋め込み嵩密度 3000 kg/m^3 に

プレス成型した。作成したペレットは、炉内圧 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の雰囲気、 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成した。そのペレットを 0.8 質量% のリン酸水溶液に浸漬させ、20 V の電圧を 4 時間印加し化成皮膜を生成させた。その後 40 質量% の硫酸溶液中でニオブコンデンサの容量及び漏れ電流の測定を行った。漏れ電流は、14 V 印加時の 5 分後の値、容量は 1.5 V のバイアスをかけた状態での 120 Hz の値を測定した。

【0015】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明の具体例を説明する。

【0016】

(実施例 1～5、比較例 1～6)

五塩化ニオブの水素還元でニオブ粉末を作成するにあたり、塩化モリブデン、塩化クロム、塩化タングステン、金属アルミニウム、金属マグネシウムの添加量を変えて、ニオブ粉末中の成分を変えた。このニオブ粉末を用いてペレットを作成し、前述の処理を行い、コンデンサ容量と漏れ電流（表 1 の熱負荷無の値）を測定した。結果を表 1 に示した。

【0017】

【表1】

No	ニオブ原料中への各種添加成分の有無						ニオブ粉末						ニオブコンデンサ			備考		
	塩化リブデン	塩化タングステン	塩化アルミ	アルミ酸化物	マグネシウム酸化物	モリブデン	成分(質量%)					比表面積 (m^2/g)	平均二次粒子径 (μm)	容量 ($\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$)	漏れ電流 ($\mu\text{A}/\mu\text{F}$)			
							タング	加水	水素	アルミ酸化物	マグネシウム酸化物				熱負荷なし		熱負荷後	
実施例 1	無	あり	無	無	無	0.001	4.33	0.001	0.001	0.020	0.001	0.001	3.50	43	153000	0.0052	0.0055	
実施例 2	あり	無	無	無	あり	0.040	0.001	0.001	0.005	0.015	0.001	0.001	5.33	185	184000	0.0043	0.0044	
実施例 3	あり	あり	無	あり	あり	14.5	0.029	0.035	0.001	0.029	0.001	0.80	4.28	79	162000	0.0032	0.0032	
実施例 4	あり	あり	あり	あり	あり	0.32	0.007	1.85	0.015	0.047	0.015	0.01	3.61	23	167000	0.0029	0.0033	
実施例 5	あり	あり	あり	無	あり	0.25	0.032	0.001	0.032	0.080	0.16	0.16	3.30	142	156000	0.0010	0.0015	
比較例 1	無	無	無	無	無	0.001	0.001	0.001	0.001	0.015	0.001	0.001	4.03	53	164000	0.0085	0.0794	
比較例 2	あり	無	無	無	無	22.5	0.001	0.001	0.001	0.008	0.001	0.001	2.94	28	125000	0.0353	0.0422	
比較例 3	無	無	あり	あり	あり	0.001	0.001	13.54	0.095	0.025	0.001	0.001	2.82	125	95000	0.0184	0.0584	
比較例 4	無	無	無	無	無	0.001	0.001	0.001	0.75	0.001	0.001	0.001	3.95	5.7	187000	0.0380	0.0557	ニオブ粉末の熱処理無

【0018】

ニオブ粉末中の水素含有量は熱電導度法で測定した。ニオブ粉末中のモリブデン含有量、タングステン含有量、アルミニウム含有量、マグネシウム含有量は、

ニオブ粉末にフッ化水素酸および硝酸を添加し、クロム含有量はフッ化水素酸及び硫酸を添加し、水浴中で加熱分解後、ICP法で測定した。

【0019】

ニオブ粉末の比表面積はBET法で測定した。また、レーザー粒度分布測定装置を用いてニオブ粉末のD₅₀を求め、この値を平均二次粒子径とした。

【0020】

表1に示すように、モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20の質量%のうちから選ばれる少なくとも一種並びに水素が0.005～0.10質量%の範囲では静電容量が大きく、かつ、漏れ電流が低いのに対し、それ以外の領域では成績が悪かった。

【0021】

さらに、アルミニウムやマグネシウムを適量含有した領域では、静電容量が大きく、さらに漏れ電流が低いコンデンサを製作することができた。

【0022】

また上記で作成した化成処理後のサンプルを、150℃に過熱した乾燥炉の中に1時間放置した後、漏れ電流（表1の熱負荷後の値）の測定を行った。結果を表1に併せて示した。モリブデン、クロム、タングステンを入れていないサンプルでは、加熱後の漏れ電流の平均は加熱前に比べて約15倍に増加したのに対し、本発明のニオブ粉末を用いたサンプルでは、加熱の前後で大きな差は見られなかった。

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、ニオブ粉末に特定の成分を加え、コンデンサを作成したときに重要な酸化皮膜を安定化させることができるようになった。この結果、部品装着時（リフロー）の特性劣化を防止できるだけでなく、環境問題に配慮した、鉛フリーのはんだ使用にも十分耐えられるようになった。さらに皮膜の安定化により、漏れ電流が低下し、高容量で特性の優れたニオブコンデンサを製作することができるようになった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ニオブコンデンサにおける酸化皮膜の熱安定性を高め、漏れ電流が小さく、熱負荷後の漏れ電流の劣化も少なく、かつ、高容量のコンデンサを作るためのニオブ粉末を提供する。

【解決手段】 モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20質量%の内から選ばれる少なくとも一種以上並びに水素：0.005～0.10質量%を含有し、粉末の比表面積が $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ のニオブ粉末とする。さらに、マグネシウム：0.002～1質量%及び／又はアルミニウム：0.002～1質量%を含有し、二次粒子の平均粒子径が $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であるとよい。

【選択図】 図なし

特願 2002-198320

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000200301]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝公園2丁目4番1号

氏 名

川鉄鉱業株式会社

2. 変更年月日

1998年12月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都台東区蔵前2丁目17番4号

氏 名

川鉄鉱業株式会社